(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開2002-86905

(P2002-86905A)

(43)公開日 平成14年3月26日(2002.3.26)

(51) Int.CL'		識別配号	F I	テーマコード(参考)
B41M	5/00		B41M 5/00	B 2C056
B41J	2/01		B41J 3/04	101Y 2H086

審査請求 未請求 請求項の数23 OL (全 15 頁)

(21)出顧番号	特顧2001 - 210709( P2001 - 210709)	(71) 出顧人	000005887
		,	三纬化学株式会社
(22)出版日	平成13年7月11日(2001.7.11)		東京都千代田区民が関三丁目2番5号
~~~~~		(72) 発明者	石田 忠
(31)優先権主張番号	49##2000 — 209280 (P2000 — 209280)	(13)	千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学
			株式会补内
(32)優先日	平成12年7月11日(2000.7.11)		体为云征内
(33)優先權主張国	日本 (J P)	(72) 発明音	食田 嘉彦
•			千葉県福ヶ浦市長湾580番地32 三井化学
			株式会社内
	•	(74)代理人	100075524
	·	( , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	弁理士 中鳴 第光 (外1名)
		·	ACT TO BUT OFFICE

**現終頁に続く** 

#### (54)【発明の名称】 インクジェット用記録シート及びその製造方法

#### (57)【要約】

【課題】 インク吸収性、発色造度、耐水性、耐光性、耐費変性、表面強度、光沢に優れたインクジェット用記録シート。及び該記録シートの製造方法を提供すること。

【解決手段】 シート状支持体上にカテオン性有機粒子を含有する層を少なくとも1層以上有するインクジェット用記録シートであって、該カチオン性有機粒子の重置平均粒子径が1 n m~1000 n mであることを特徴とするインクジェット用記録シート。

BEST AVAILABLE COPY

#### 【特許請求の範囲】

【請求項】】 シート状支持体上にカテオン性有機粒子 を含有する層を少なくとも1層以上有するインクジェッ ト用記録シートであって、該カチオン性有機粒子の重置 平均粒子径が1~1000mmであることを特徴とする イングジェット用記録シート。

【請求項2】 前記カチオン性有機粒子が、重量平均粒 子径Dwと数平均粒子径Dnの比 (Dw/Dn) で1. 0~2. 0の節囲の粒子径分布を有することを特徴とす る請求項1記載のインクジェット用記録シート。

【請求項3】 前記カチオン性有機粒子が、(メタ)ア クリレート系ポリマー(アクリル酸エステル及び/又は メタクリル酸エステルの重合体又は共重合体). スチレ ン- (メタ) アクリレート系ポリマー (スチレンとアク リル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの共重 台体)、MBR系ポリマー(メチルメタクリレートーブ タジエン共宣合体)、SBR系ポリマー(スチレンープ タジエン共宣合体》、ウレタン系ポリマー、エポキシ系 ポリマー、EVA系ポリマー(エチレン-酢酸ビニル共 重合体)、メラミン系ポリマー、尿素系ポリマー及びオー20-12の心ずれかに記載のインクジェット用記録シート。 レフィン系ポリマーの中から選択される1種又は2種以 上の重台体又は共宣台体の村料から選択される有機粒子 であることを特徴とする請求項1~2のいずれかに記載 のインクジェット用記録シート。

【請求項4】 前記カチオン性有機粒子が、アミノ基及 び/又はアミジノ基を有するカチオン性有機粒子である ことを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のイン クジェット用記録シート。

【請求項5】 前記カチオン性有機粒子が、(A)アミ ノ甚含有 (メタ) アクリル系モノマーと (B) その他の 30 共重合可能なモノマーとを共宣合して得られるカラオン 性有機粒子であることを特徴とする請求項1~4のいず れがに記載のインクジェット用記録シート。

【請求項6】/ 前記(A)アミノ基含得(メタ)アクリ ル系モノマーと(B)その他の共宣合可能なモノマーの 総重量を基準とした場合。(A)がり、1~30重置。 %. (B) が?()~99. 9重置%であることを特徴と する請求項5記載のインクジェット用記録シート.

【請求項7】 (B) その他の共宣合可能なモノマーと して.. 少なくともスチレン及び (メタ) アクリレート系 40 モノマーから遊ばれる1種又は2種以上のモノマーが含 まれていることを特徴とする請求項5~6のいずれかに 記載のインクジェット記録シート。

【請求項8】 (B) その他の共宣合可能なモノマーと :して、少なくともスチレンが含まれていることを特徴と する請求項7に記載のインクジェット用記録シート。 【請求項9】 前記カチオン性有機粒子が、(C)アミ ジノ基を含有する関始剤により重合されて得られる重合 体又は共重合体のカチオン性有機粒子であることを特徴 とする請求項1~8のいずれかに記載のインクジェット 用記録シート。

【請求項1()】 前記カチオン性有機粒子が、(C)ア ミジノ基を含有する開始剤により、少なくともステレ ン。アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アル キルエステルから選ばれる1種又は2種以上を含むモノ マーを宣台して得られる重合体又は共重合体のカテオン 性有機粒子であることを特徴とする語求項 1 ~4 のいず れかに記載のインクジェット用記録シート。

【請求項】1】 前記カチオン性有機粒子が、(C)ア 10~ミジノ基を含有する開始剤により、少なくともスチレン を含むモノマーを宣台して得られる重合体又は共重台体 のカチオン性有機粒子であることを特徴とする語水項! ①に記載のインクジェット用記録シート。

【請求項12】 前記カチオン性有機粒子が、カチオン 性の分散剤を使用して得られるカチオン性有機粒子であ ることを特徴とする請求項1~11のいずれかに記載の イングジェット用記録シート。

【請求項13】 前記カチオン性有機粒子のガラス転移 温度が、40℃以上であることを特徴とする請求項1~

【請求項14】 前記カチオン性有機粒子の重量平均分 子量が、60000以上であることを特徴とする諸求項 1~13のいずれかに記載のインクジェット用記録シー F.

【請求項15】 前記カチオン性有機粒子を含有する層 が、記録面表面の最外層にあることを特徴とする請求項 1~14のいずれかに記載のインクジェット用記録シー ١.

【請求項16】 前記カチオン性有機粒子を含有する層 が、該カチオン性有機粒子を固形分換算で30~100 宣量%含むことを特徴とする請求項1~15のいずれか に記載のイングジェット用記録シート。

【請求項17】 前記カチオン性有機粒子を含有する層 が無機粒子を含有し、かつ。カチオン性有機粒子100 重量部に対して無機粒子を1~3())重量部含有するこ とを特徴とする請求項1~16のいずれかに記載のイン クジェット用記録シート。

【註水項】8】 前記カチオン性有機粒子を含有する層 中に、無機粒子が含有されていないことを特徴とする請 求項1~16のいずれかに記載のインクジェット用記録 シート。

【請求項19】 シート状支持体が、紙又はプラスチッ クシートであることを特徴とする請求項1~18のいず れかに記載のインクジェット用記録シート。

【請求項20】 カチオン性有機粒子を含有する層が、 カレンダー処理法又はキャストコーティング法により光 択付与されていることを特徴とする語求項1~19記載 のインクジェット用記録シート。

【請求項21】 シート状支持体上にカチオン性有機粒 子を含有する層を少なくとも1層以上有するインクジェ

ット用記録シートであって、該カチオン性有機位子が、 (a) ジメチルアミノ基含有 (メタ) アクリレート4級 塩(). 1~2() 重置%と(b) スチレン、メチルメタク リレート、n-ブチルアクリレート及び2-ヒドロキシ エチルメタクリレートから遺ばれる1種又は2種以上の モノマー80~99.9重量%を共重合して得られるガ ラス転移温度が70~110℃、重量平均粒子径が50 ~300mmのカチオン性有機粒子であり、カチオン性 有機粒子を含有する層が、キャストコーティング法によ り光沢付与されていることを特徴とするインクジェット。 用記録シート。

【盽求項22】 キャストコーティング法によりカチオ ン性有機粒子を含有する層を塗工して得られるインクジ ェット用記録シートの製造方法であって、シート状文特 体上にカチオン性有機粒子を含有する塗工組成物を塗工 し、次いで鏡面ロールを該塗工組成物の塗工面に圧接さ せることを特徴とする請求項1~21のいずれかに記載 のインクジェット用記録シートの製造方法。

【請求項23】 カレンダー処理により光沢を有するイ 状支持体上にカチオン性有機粒子を含有する塗工組成物 を塗工し、カレンダー装置を用いて塗工層表面を平滑に させることを特徴とする語求項1~20のいずれかに記 載のインクジェット用記録シートの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記 録方式を利用したプリンターやプロッターに適用される インクジェット用記録シート及び該記録シートの製造方 法に関するものである。

[0002]\_\_\_\_

【従来の技術】インクジェット記録方式は、インクの微 小波滴を種々の作動原理により飛翔させて紙等の記録シ ートに付着させ、画像・文字等の記録を行うものであ る。該記録方式は、高速、低騒音、多色化が容易、記録 パターンの融通性が大きい。現像及び定者が不要等の特 徴があり、漢字を含め各種図形及びカラー画像等の記録 装置として、種々の用途において急速に普及している。 更に多色インクジェット方式により形成される画像は、 解像度及び色再現範囲の拡大により、製版方式による多 色印刷やカラー写真方式による印画に比較して遜色ない 記録を得ることが可能であり、作成部数が少なくて済む 用途では写真技術によるものよりも安価であることから フルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。 【①①①3】さらに、インクジェット方式を利用したプ リンターやプロッターは、市場からの更なる画像の品質 向上に対する要求のために、高解像度化、色再現範囲の 拡大が図られており、これにはインクの吐出量を多くす るととで対応している。従って、吐出量に見合ったイン ク受理容量の増大が該記録シートの重要な技術課題とな

っており、高インク受理容量の確保や発色性の良好な塗 工層の塗工が不可欠となっている。加えて、光沢、剛 直、 色相等の外額も銀塩写真や印刷用紙に類似すること が要望され、従来からある上質紙や塗工紙のインクジェ ット記録シートではこれらの要望に応えられなくなって きている。

【10004】インク吐出量の増大に伴い、インク吸収性 がインクジェット記録シートに要求される重要な特性と なり、該吸収を確保するために、空隙量の大きな壁工層 を設ける必要がある。そこで該金工層の金工組成物とし て、多量の無機粒子とその無機粒子を結葺させるために 少量のパインダーを適用してきた。パインダーが少量で あるために無機粒子間に空陰が形成され、インク吸収性 が確保できるものである。

・【0005】また、一般的に、インクジェット記録方法 のインク液は、水を主成分とした溶媒の中にアニオン性 の水溶性染料を溶解させているため、インク吸収性を重 視した設計、例えば、魚機粒子を多量に使用し空隙を増 すことによって、インク吸収性を向上させた場合、 柴料 ンクジェット用記録シートの製造方法であって、シート・20 が記録シート内部へ深く浸透し、発色遺度が低下すると いった問題が生じる。発色濃度を向上させるためには、 インク中の染料を可能な限り記録シート表層に固定化さ せる必要がある。また耐水性の向上、つまりは記録シー トが水と接触したときに染料が脱離しないようにするた めにも、桑料を記録シート表層に固定化させる必要があ る。との問題を解決するために、塗工層にカチオン性ボ リマーを含有させ、アニオン性染料を固定化させる方法 が提案されているが、カテオン性ポリマー置を増やす と、無機粒子含有量が減少するため、インク吸収性の確 保が難しくなるという問題がある。

> 【0006】さらに、近年、インクジェット記録方式の 技術進歩により、鮮明な画像と優れた印字品質を得るこ とが可能となり、写真に匹敵する様な画質を得ることが 可能となってきた。ただし写真と比較して、耐光性、つ まり長期に保存された場合での印刷画像の退色や、耐費 変性。つまり長期に保存された場合での記録シート表面 の黄変、および光沢に問題がある。

【①①①7】一般的に無機粒子としてはシリカ、アルミ ナが好ましく使用されているが、該無機粒子の表面活性 が高いために、耐光性や耐黄変性を着しく低下させると いった問題がある。また、光沢を付与する場合には塗層 表面をより平滑にするために、より微細な無機粒子が選 択されるようになってきている。しかし、微細になるほ ど表面論は劇的に増加し、該無機粒子の高表面活性のた めに、耐光性や耐費変性をより低下させるといった問題 がある。

【①①①8】光沢を有する記録シートは、前記したよう に、現在、多量の微細な無機粒子を塗層に含有させて、 高光沢を付与している。インク吸収性と光沢を両立させ るために、途層に微小な無機粒子を多量に含有させ、キ ャストコーティング法と称される方法によってインクジ ェット記録シートを製造することも提案されているが、 これらの方法でも、近年のインク吐出量の多いインクジ ェットプリンターやプロッターには、相反する特性であ るインク吸収性と光沢を両立させることは難しい。イン ク吸収性を重視した設計、例えば、無機粒子を多量に使 用し空隙を増すことによって、インク吸収性を向上させ た場合、高光沢が得難くなるし、また表面強度が低下す るという問題がある。また光沢を重視した設計、例えば 無機粒子の使用量を減少させた場合。 高光沢は得られる 10 が、空隙が減少しインク吸収性の確保が難しくなるとい う問題がある。光沢を付与する処理方法としては、スー パーカレンダー グロスカレンダー等のカレンダー装置 を用い、圧力や温度をかけたロール間に通紙することで 塗層表面を平滑化する方法が一般的である。 しかしなが ち、インクジェット記録シートに光沢を付与する目的 で、高級圧下でカレンダー処理を行うと、光沢は向上す るが、途層の空隙が減少し、インクの吸収が遅くなり、 また、吸収容量の不足からインクのあぶれが発生してし まう問題がある。このことから、カレンダー処理は、許 20 容されるインク吸収容量の範囲内で条件を選択せざるを 得ず、現行技術でインク吸収と光沢を得ることは難しい のが現状である。

(①)①(9)以上のことから、現行技術の対応では、インク吸収性・発色濃度・耐水性・耐光性・耐質変性・光沢・表面強度に優れたインクジェット記録シートを得ることは難しいのが現状である。

[0010] ことで、現行技術の例を挙げると、以下の 橡である。例えば、特闘平11-11011号には、ア ルミナを主成分とするカチオン性コロイド粒子とカチオ ン性ラテックスからなる塗工組成物を、該ラテックスの ガラス転移温度より高い温度でキャストコーティングさ れた。インクジェット記録シートが開示されている。ア ルミナを主成分とするカチオン性コロイド粒子とラテッ。 クスの配合置は、カチオン性コロイド粒子100重置部 に対して、2~70重置部が好ましく、最も好ましくは 3~3() 重置部である。該カチオン性ラテックスは無機 粒子であるアルミナのバインダーとして作用しており、 また。ラテックスの詳細なる規定は明確でないが、カチ オン墓を用いてカチオン化したもの。カチオン性界面活 性剤にてラテックス表面をカチオン化したものであり、 実施例ではカチオン性界面活性剤で製造されたカチオン 性ラテックスが評価されている。

[00]1]特開平11-58943号には、支持体上に、非球状シリカと水分散性カチオン性ポリマーとを含有する塗布液を塗布、乾燥して得たインクジェット記録材、が関示されている。インク受容層における水分散性カチオン性ポリマーの含有量が1~30宣置%で、無機粒子の含有量が75~95重置%であることが好ましいものである。

【①①12】また、特公平7-53469号には、支持体上に顔料とバインダー樹脂からなる核磁圏を得したインクジェット用記録シートで、該バインダーが(a)脂肪酸ビニルエステルを含む成分と、(b)①.05~①.4モル%のエチレン性不飽和基と第3アミノ甚又は第4級アンモニウム基を有するカチオン性モノマーからなるカチオン性共宜合体であるインクジェット用記録シートが開示されている。顔斜としては敵粒子シリカ等であり、被磁圏中のカチオン性共宜合体の含有量が5~50重量%であることが好ましいものである。

【0013】とのように、従来から無機機粒子と有機ポリマーのバインダーを用いた記録シートは関示されているが、本類発明のように特定の粒子径を有する有機微粒子を用いたものは知られていない。

【①①14】特開平11-123867号には、白色顔料層にカチオン性アクリル樹脂エマルションが含まれているインクジェット記録シートが関示されている。白色顔料はクレー・炭酸カルシウム、酸化チタン等の無機粒子、又はポリエチレン、ポリスチレン、ポリアクリレート等の有機粒子であり、白色顔料層内に混合されるカチオン性アクリル樹脂エマルションの比率は、白色顔料100重置部に対して乾燥重量間形分で100~5重置部、最も好ましくは50~30重置部である。このカチオン性アクリル樹脂エマルションは白色顔料のバインダーとして作用しているものである。また、有機粒子の好ましい粒子径についての記載はない。

[0015]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の課題を解決するために、インク吸収性、発色遺度、耐水性、耐光性、耐費変性、表面強度に優れたインクジェット用記録シートを提供すること、及び該記録シートの製造方法を提供することにある。

[0016]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題を解決すべく、鋭意検討した結果、シート状支持体上の少なくとも1層以上に、特定の粒子径を有するカチホン性有機粒子を含有した層を設けたインクジェット用記録シートが、インク吸収性、発色濃度、耐水性、耐光性、耐費変性、表面強度に優れたものであることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0017】即ち、本発明は、以下の[1]~[23] に記載した懸様を包含するものである。

- [.1] シート状支持体上にカチオン性有機粒子を含有する層を少なくとも1層以上有するインクジェット用記録シートであって、該カチオン性有機粒子の宣量平均粒子径が1~1000nmであることを特徴とするインクジェット用記録シート。
- [2] 前記カチオン性有機粒子が、重置平均粒子径Dwと数平均粒子径Dnの比(Dw/Dn)で1.0~ 50 2.0の範囲の粒子径分布を有することを特徴とする

[1]記載のインクジェット用記録シート。

【0018】 [3] 前記カチオン性有機粒子が、(メタ)アクリレート系ポリマー(アクリル酸エステル及びノ又はメタクリル酸エステルの宣合体又は共宜合体)、スチレンー(メタ)アクリレート系ポリマー(スチレンとアクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの共重合体)、MBR系ポリマー(メチルメタクリレートーブタジエン共宣合体)、SBR系ポリマー(スチレンーブタジエン共宣合体)、ウレタン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、EVA系ポリマー(エチレンー酢酸ビコ・ル共重合体)、メラミン系ポリマー、尿素系ポリマー及びオレフィン系ポリマーの中から選択される1種又は2種以上の宣合体又は共重合体の材料から選択される有機粒子であることを特徴とする[1]~[2]のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

[4] 前記カチオン性有機粒子が、アミノ基及び/又はアミジノ基を有するカチオン性有機粒子であることを特徴とする[1]~[3]のいずれがに記載のインクジェット用記録シート。

【()()19】[5] 前記カチオン性有機粒子が、-

- (A) アミノ基合有 (メタ) アクリル系モノマーと
- (B) その他の共宣台可能なモノマーとを共宣合して得 ちれるカチオン性有機粒子であることを特徴とする
- [1]~[4]のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。
- [6] 前記(A)アミノ基含有(メタ)アクリル系モノマーと(B)その他の共重台可能なモノマーの総宣置を基準とした場合、(A)が0.1~30宣置%.
- (B) が70~99: 9重量%であることを特徴とする
- [5]記載のインクジェット用記録シート。
- [7] (B) その他の共重合可能なモノマーとして、 少なくともスチレン及び(メタ)アクリレート系モノマーから選ばれる1種又は2種以上のモノマーが含まれていることを特徴とする [5]~[6]のいずれかに記載のインクジェット記録シート。
- [8] (B) その他の共産台可能なモノマーとして、 少なくともスチレンが含まれていることを特徴とする [7] に記載のインクジェット用記録シート。
- 【0020】[9] 前記カチオン性有機粒子が、
- (C) アミジノ芸を含有する関始剤により宣合されて得られる宣合体または共宣合体のカチオン性有機位子であるととを特徴とする[1]~[8]のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。
- [10] 前記カチオン性有級粒子が、(C)アミジノ 基を含有する開始剤により、少なくともスチレン、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルから選ばれる1程又は2程以上を含むモノマーを宣 合して得られる重合体又は共宣合体のカチオン性有機粒子であることを特徴とする。[1]~[4]のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

[11] 前記カチオン性有機粒子が、(C)アミジノ 基を含有する開始剤により、少なくともスチレンを含む モノマーを宣合して得られる宣合体又は共宣合体のカチ オン性有機粒子であることを特徴とする[10]に記載 のインクジェット用記録シート。

[10021] [12] 前記カチオン性有級粒子が、カチオン性の分散剤を使用して得られるカチオン性有級粒子であることを特徴とする[1]~[11]のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

[13] 前記カチオン性有機粒子のガラス転移温度が、40℃以上であることを特徴とする[1]~[12]のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。
[14] 前記カチオン性有機粒子の重置平均分子置が、60000以上であることを特徴とする[1]~
[13]のいずれかに記載のインクジェット用記録シー

- [16] 前記カチオン性有機粒子を含有する層が、該カチオン性有機粒子を固形分換算で30~100重置%含むことを特徴とする[1]~[15]のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。
- [17] 前記カチオン性有機粒子を含有する層が無機粒子を含有し、かつ、カチオン性有機粒子100重置部に対して無機粒子を1~300重置部含有することを特徴とする[1]~[16]のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。
- - [19] シート状支持体が、紙又はプラスチックシートであることを特徴とする[1]~[18]のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。
  - [20] カチオン性有機粒子を含有する層が、カレンダー処理法又はキャストコーティング法により光沢付与されていることを特徴とする[1]~[19]記載のインクジュット用記録シート。
- 【0023】 [21] シート状交持体上にカチオン性 有機位子を含有する層を少なくとも1層以上有するイン クジェット用記録シートであって、該カチオン性有機位 子が、(a) ジメチルアミノ基含有(メタ) アクリレート 4級塩0.1~20重量%と(b) スチレン、メチル メタクリレート、nープチルアクリレート及び2-ヒド ロキシエチルメタクリレートから選ばれる1種又は2種 以上のモノマー80~99.9重置%を共産合して得ら れるガラス転移温度が70~110℃、重置平均粒子径 が50~300nmのカチオン性有機粒子であり、カチ

オン性有機粒子を含有する層が、キャストコーティング 法により光沢付与されていることを特徴とするインクジ ェット用記録シート。

キャストコーティング法により [0024] [22] カチオン性有機粒子を含有する層を塗工して得られるイ ングジェット用記録シートの製造方法であって、シート 状支持体上にカチオン性有機粒子を含有する塗工組成物 を塗工し、次いで鏡面ロールを該塗工組成物の塗工面に 圧接させることを特徴とする〔1〕~〔21〕のいずれ、 かに記載のインクジェット用記録シートの製造方法。

[23] カレンダー処理により光沢を有するインクジ ェット用記録シートの製造方法であって、シート状文詩 体上にカチオン性有機粒子を含有する塗工組成物を塗工。 し、カレンダー装置を用いて塗工層表面を平滑にさせる ことを特徴とする【1】~【20】のいずれかに記載の インクジェット用記録シートの製造方法。

[0025]

【発明の実施の形態】本発明のインクジェット用記録シ ートとは、シート状支持体上に特定の粒子径を有するカ -チオン性有機粒子を含有する層を少なくとも1層以上有--20 - エステルの共重合体)、MBR系ポリス---(メチルメタ する記録シートである。

【0026】以下、詳細に説明する。

[粒子径] 本発明における粒子径とは、電子顕微鏡によ る観察、あるいは光散乱法により測定することができ る。例えば光散乱法では、レーザー粒径解析システム LPA-3000/3100(大塚電子株式会社)、レ ーザー回折式粒度分布測定装置SALD−2000A (島津製作所) 等で測定することができる。

【10027】本発明におけるカチオン性有機粒子の重置 平均粒子径は、1~1000mmであり、好ましくは5 0~500nm. より好ましくは50~400nm、最 も好ましくは50~300mmである。 重置平均粒子径 が1mm未満では、粒子間空隙が不足してインク吸収性 が不十分となり、乾燥性や画質が低下するという問題が ある。また重量平均粒子径が大きくなると、カチオン性 有機粒子を含有する層の透明性が低下して、層中あるい は層下における染料の視認性が低下し、発色濃度が低下 するという問題があり、重量平均粒子径が1000nm を越える場合には冥使用に耐えられない。

【0028】また、粒子径分布もインク吸収性に影響を 与える要因となる。この粒子径分布は重置平均粒子径D· wと数平均粒子径Dnの比(Dw/Dn)で表すことが できる。本発明におけるカチオン性有機粒子の粒子径分 布としてはDw/Dnが1.0~2.0であることが好 ましく、より好ましくは1.0~1.7、さらに好まし くは 1. 0~1. 5である。全ての位子が同一位子径の 場合にDV/Dnは1.0であり、1.0未満は有り得 ない。またDw/Dnが2、Oを越える場合には、大き な粒子と小さな粒子の混在が顕著となり、大きな粒子の 粒子間に小さな粒子が入り込むため、粒子間空隙が不足 50 -

し、インク吸収性が不十分となる場合がある。

(i) () 2 9 ] [カチオン性有機粒子] 本発明におけるカ チオン性有機粒子は、カチオン性を示すポリマー(重合 体又は共宜合体)の粒子であり、ポリマー製造時におい てカチオン性官能基を有するモノマーを重合又は共重合 させる方法、カチオン性官能基をポリマーに付与するよ うな重合関始剤を用いて重合又は共重合させる方法、重 台時にカチオン性の分散剤を共存させて宣台又は共宣台・ させ、混合によってポリマーをカチオン性にする方法な どによって製造することができる。これらの中では、前 2者の方法によって得られるポリマー粒子を使用するこ とが好ましい。

【①①30】カチオン性有機粒子の好ましい例として は、アミノ基及び/又はアミジノ基のようなカチオン性 官能量を有する水不溶性のポリマー粒子であり、例えば、 (メタ) アクリレート系ポリマー (アクリル酸エステル 及び/又はメタクリル酸エステルの重合体又は共重台 体) スチレンー (メタ) アクリレート系ポリマー (ス チレンと、アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸 クリレートープタジエン共重合体)、 SBR系ポリマー (スチレンープタジエン共重合体)。 ウレタン系ポリマ ー、エポキシ系ポリマー、EVA系ポリマー(エチレン -酢酸ピニル共重合体),メラミン系ポリマー,尿素系 ポリマー及びオレフィン系ポリマーの中から選択される 宣合体又は共重合体に上記のような方法で前記カチオン 性官能基を付与したものを挙げることができる。これら の中では、(メタ)アクリレート系ポリマー又はスチレ ンー(メタ)アクリレート系ポリマーは、長期にわたる 記録シートの耐黄変性に優れるという特徴から、とくに 好ましい。

【①①31】カチオン性有機粒子のさらに好適な例とし ては、

- · (A) アミノ基含有 (メタ) アクリル系モノマーと (B) その他の共宣台可能なモノマーとを共宣合して得 られる共量合体からなるカチオン性有機粒子、
- · とりわけ (C) アミジノ基を含有する開始剤により重 台される上記共重台体のカテオン性有機粒子、
- (C) アミジノ基を含有する関始剤により、少なくと もスチレン、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリ ル酸アルキルエステルから選ばれる1種又は2種以上を 含むモノマーを重合して得られるカチオン性有機粒子な どを挙げることができる。

【0032】以下、(A) アミノ基含有(メタ) アクリ ル系モノマーと(B)その他の共宣合可能なモノマーと を共重台して得られるカチオン性有機粒子を構成するモ ノマーについて、より具体的に説明する。

【①①33】(A)アミノ蟇含有(メタ)アクリル系モ ノマーとしては、アミノ基含有アクリレート系モノマー 及びアミノ基含有メタクリレート系をノマーなどのアミ

ノ基含有 (メタ) アクリレート系モノマーやアミノ基含 有アクリルアミド系モノマー及びアミノ基含有メタクリ ルアミド孫モノマーなどのアミノ基含有(メタ)アクリ ルアミド系モノマーを例示することができる。これちア ミノ基含有 (メタ) アクリル系モノマーは、N-アルキ ル置換体やN、Nージアルキル置換体などであってもよ く、またハロゲン化炭化水素で4級塩化されたものであ ってもよい。一般にはN、N-ジアルキル遺換体又は4 級塩化されたN、Nージアルキル置換体の使用がとくに 好ましい。これらは1種又は2種以上混合して使用する 10 ことができる。

【①034】アミノ基含有(よタ)アクリレート系モノ マーとして具体的には、N N-ジメチルアミノエチル アクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリ レート、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリレー ト、N、Nージメチルアミノプロピルメタクリレートな どのジメチルアミノ基含有 (メタ) アクリレートやN、  $N-\mathcal{O}-t-\mathcal{O}$   $\mathcal{O}$   $\mathcal{O}$ ジー t ープチルアミノエチルメタクリレート等のアミ ノアルキルアクリレートやアミノアルキルメタクリレー 20 ト類及びハロゲンが塩素、臭素、ヨウ素等であるハロゲ ン化メチル、ハロゲン化エチル、ハロゲン化ベンジル等 のハロゲン化炭化水素でとれらが4級塩化されたモノマ ーを挙げることができる。特に耐光性に優れたものとす るためには、ジメチルアミソ基含有(メタ)アクリレー トの4級塩化物が好ましい。

【0035】またアミノ基含有(メタ)アクリルアミド 孫モノマーの具体例としては、N、Nージメチルアミノ プロビルアクリルアミド、N、N - ジメチルアミノプロ ビルメタクリルアミド、N. Nージメテルアミノエチル・30 アクリルアミドーN、Nージメチルアミノエチルメタク リルアミド等のN-アミノアルキルアクリルアミドやN -アミノアルキルメタクリルアミド類及びハロゲンが塩 素、臭素、ヨウ素等であるハロゲン化メチル、ハロゲン 化エチル、ハロゲン化ベンジル等のハロゲン化炭化水素 でとれらが4級塩化されたモノマーを挙げることができ る.

【0036】(A) アミノ基含有(メタ) アクリル系モ ノマーと共重合させることができる上記(B)その他の 共重合可能なモノマーは、(A)以外の不飽和モノマー であって、具体的には次のようなものを例示することが できる。 (メタ) アクリレート、例えばメチルアクリレ ート、エチルアクリレート、インプロビルアクリレー ト、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレー ト、インプチルアクリレート、n-アミルアクリレー ト、イソアミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレー ト. 2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリ レート、デシルアクリレート、ドデンルアクリレート、 オクタデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレー ト、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、そ の他アルキル基が炭素原子数1万至12であるアルキル アクリレート等の非置換のアクリル酸エステル、メチル ヌタクリレート, エチルメタクリレート、インプロピル メタクリレート. カープチルメタクリレート、モーブチ ルメタクリレート、イソプチルメタクリレート、ユーア ミルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリ レート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレー ト、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレ ート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタク リレート、ベンジルメタクリレート、その他アルキル基 が炭素原子数 1 乃至 1 2 であるアルキルメタクリレート 等の非置換のメタクリル酸エステル、2-ヒドロキシエ チルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレー ト、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキ シエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロビルメタ クリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等の 水酸基含有アクリレート又はメタクリレート類。 2ーメ トキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリ レート、グリンジルアクリレート、グリンジルメタアク. リレートのようなその他征性基で置換の(メタ)アクリ レート.

12

【0037】アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、 マレイン酸、フマル酸、無水アクリル酸、無水メタクリ ル酸、魚水マレイン酸、無水イタコン酸、魚水フマル酸 等の不飽和カルボン酸類;スチレン、2-メチルスチレ ン。 t = ブチルスチレン。 クロルスチレン、ピニルアニ ソール、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン等の芳香 族ピニル類:、アクリルアミド、メタクリルアミド、 N. Nージメチルアクリルアミド、N. Nージメチルメ タクリルアミド、N、N - ジエチルアクリルアミド。 N: N=ジェチルメタクリルアミド、N=インプロピル アクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N ーメチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミ ドやマレイン酸アミド等のアミド類:酢酸ビニル.プロ ピオン酸ビニル等のビニルエステル類:塩化ビニリデ・ ン。フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類:塩 化ビニル、ビニルエーテル、ビニルケトン、ビニルアミ ド、クロロプレン、エチレン、プロピレン、イソプレ ン。: ブタジェン。 クロロブレン、ビニルピロリドン、、 アリルグリシジルエーテル、アクリロニトリル、メタア クリロニトリル.

【0038】エチレングリコールジメタクリレート、ジ エチレングリコールジメタクリレート。トリエテレング リコールジメタクリレート ポリエチレングリコールジ メタクリレート ポリプロビレングリコールジメタクリ レート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、 1、3-ブチレングリコールジメタクリレート、1、6 - ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンテルグ 50 リコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジ

アクリレート、1、6-ヘキサンジオールジアクリレー ト、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロ ピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリ コールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメ タクリレート、トリスチロールプロパントリアクリレー ト、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラ メチロールメタンテトラアクリレート、アリルメタアク リレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロ ペンテニルオキシエチルアクリレートなどの多不飽和 (メタ) アクリレート、イソプロペニルーα, α-ジメ 10 チルベンジルイソシアネート、アリルメルカプタン等、 【0039】2-(2)-ヒドロキシ-5) ーメタクリ ロイルオキシエチルフェニル》-2H-ベンゾトリアゾ ール、2-(2)-ヒドロキシー5)-メタクリロイル オキシフェニル) -ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキ シー4ー(2-メタクリロイルオキシ) エトキシベンゾ フェノン、2-(2)-ヒドロキシ-5)-メタクリロ イルオキシフェニル》 - 5 - クロロベンゾトリアゾール 等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択する ことができる。

【0040】(B)として、より好ましくは、メチルア クリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアク リレート、イソプチルアクリレート、エチルアクリレー ト、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリ レート、カープチルメタクリレード、モーブチルメタク リレート、イソプチルメタクリレート、エデルメタクリ レート、2-エチルヘキシルメタクリレート、スチレン である。特に(B)として少なくともスチレンを含んだ。 ものは、粒子間の空隙率が高まりインク吸収性に優れた ものとなるため、より好ましい。

【0041】また、桑料に対して強い相互作用を及ぼす 官能基、例えば水素結合能を有する官能基を有するモノ マーが、耐光性に優れるため好ましく用いられ、例え は、不飽和カルボン酸類、水酸基含有ビニル化合物類、 芳香族ピニル類 不飽和アミド類等が挙げられる。さら に、耐費変性に優れるものとして、不飽和カルボン酸 類、水酸基含有ビニル化合物類がより好ましい。

【0042】(A) アミノ基含有(メタ) アクリル系モ ノマーと(B) その他の共重合可能なモノマーの構成比 率は、総重置を基準とした場合、(A)が0.1~30 **倉量%、(B)が70~99.9 倉量%であることが好** ましく、より好ましくは (A) が0. 1~20重量%、 (B) が80~99. 9重量%で、さらに好ましくは (A)が0.1~10重量%、(B)が90%~99. 9重量%であり、最も好ましくは(A)が0.1%~5 **重量%、(B)が95%~99.9重量%である。** (A)が30重量%を越える場合には、カチオン性有級 粒子の親水性が高まり、耐水性やインク吸収性が低下す る場合があり、(A)が().1 宣置%未満では、インク 染料の固定化が不足し発色濃度が低下する場合がある。

14 【①①43】他の好ましいカチオン性有機粒子の例とし て、(C) アミジノ基を含有する開始剤により重合して 得られる宣台体又は共宣合体のカチオン性有機粒子を挙 けることができる。ここに(C)アミジノ基を含有した 関始剤としては、2、2、-アゾビス(2-アミジノブ) ロパン)二塩酸塩、2,2°-アゾビス[2-(N-フ ェニルアミジノ)プロパン] 二塩酸塩、2、2、-アゾ ビス {2 - 【N - {4 - クロロフェニル} アミジノ】 プニ ロバン} 二塩酸塩、2, 2°-アゾピス {2-(N-(4-ヒドロキシフェニル) アミジノ) プロパン) 二塩 酸塩、2、2、-アゾビス〔2-(N-ベンジルアミジ ノ) プロパン) 二塩酸塩、2,21-アゾビス〔2-(N-アリルアミジノ)プロパン] 二塩酸塩、2、2 -アゾビス {2-(N-(2-ヒドロキシエチル) アミ ジノ)プロバン} 二塩酸塩、等が挙げられ、これらの1 程、又は2種以上を選択することができる。(C)とし てより好ましくは、2,2°-アゾビス(2-アミジノ プロパン〉二塩酸塩である。また(C)を使用して宣合 する場合の(C)の置は、重合体又は共重合体を構成す る全モノマー量を基準として.0... 0.1 ~2 0 重量%、よ り好ましくは(). 3~1()重置%である。また(C)を 開始剤として重合した重合体又は共重合体を模成するモ ノマーとしては、前記(A)、(B)が好ましく用いら れ、インク吸収性をさらに向上させるためには(B)の みで構成される重合体又は共重合体がより好ましい。さ ちに(B)としてより好ましいものの具体例は、前記 (B) の具体例で記述したより好ましいものと同様であ る.

【①①4.4】 [カチオン性有機粒子の分子置] 本発明の カチオン性有機粒子の重量平均分子量としては、600 0.0以上が好ましく、より好ましくは1.0.0.0.0~1 00000である。重量平均分子量が6000分未満 では、カチオン性有機粒子の変形が起こりやすく粒子間 空陰が減少し、インク吸収性が低下する場合がある。 【りり45】 [カチオン性有機粒子のガラス転移温度 (Tg)] 本発明のカチオン性有機位子は、ガラス転移 温度が4.0℃以上のものが好ましく。より好ましくは6 0~200℃、一層好ましくは70~130℃、例えば 70~110℃のものである。ガラス転移温度が40℃ 未満では、カチオン性有機粒子の変形が大きくなり微細 な粒子間空隙が減少し、インク吸収性が低下する場合が ある。また、ガラス転移温度の低いカチオン性有機粒子 を含有する塗工層を乾燥させる場合には、粒子間空隙を 形成させるために乾燥温度を下げなくてはならず、生産 効率が低下する場合がある。なお、上記ガラス転移温度 は、JISK 7121に基づきDSC曲線から求める ことができる。

【りり46】〔カチオン性有級粒子の製造方法〕本発明 において使用するカチオン性有機粒子は、従来より公知 50 の乳化量合法。あるいは機械乳化法に基づき製造するこ

(9)

【0047】ここで好ましく使用される分散剤として は、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カ チオン性水溶性ポリマー、ノニオン性水溶性ポリマーな どが挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択する 10 等のアミノアルキルアクリレート又はアミノアルキルメ ことができる。以下、これらについて詳しく説明する。 【①①48】カチオン性界面活性剤の具体例としては、 例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、。 ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチル トリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメ チルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチ ルアンモニウムクロライド、ラウリルベタイン、ステア リルベタイン、ラウリルジメチルアミンオキサイド、ラ ウリルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニ . ウムベタイン。ココナットアミンアセテート、ステアリニ20.. ピルアクリルアミド、N. Nージメチルアミノブロビル ルアミンアセテート、アルキルアミングアニジンポリオ キシエタノール。アルキルピコリニウムクロライド等が 挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択すること ができる。

【①①49】ノニオン性界面活性剤の具体例としては、 例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオ キシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエ チレンオレイルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン・ ノニルフュニルエーテル、オキシエチレン・オキシプロ ピレンブロックコポリマー、tert‐オクチルフェノ キシエチルポリエトキシエタノール ノニルフェノキシ エチルポリエトキシエタノール等が挙げられ、これらの 1種 又は2種以上を選択することができる。

【0050】カチオン系水溶性ポリマーとしては、カチ オン化ポリビニルアルコール、カチオン化澱粉。カチオ ン化ポリアクリルアミド。カチオン化ポリメタクリルア ミド、ポリアミドポリウレア、ポリエチレンイミン、ア リルアミン又はその塩の共重合体、エピクロルヒドリン ·ージアルキルアミン付加重合体、ジアリルアルキルアミ ン又はその塩の重合体、ジアリルジアルキルアンモニウ ム塩の宣合体、ジアリルアミン又はその塩と二酸化イオ ウ共重合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩 - 二酸 化イオウ共宣合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩 とジアリルアミン又はその塩もしくは誘導体との共量合 :体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩-アクリルアミ 下共重合体、アミンーカルボン酸共重合体、ジアルキル アミノアルキル (メタ) アクリレート又はその4級組の 宣合体、モノアルキル又はジアルキル置換の (メタ) ア クリルアミド又はその4級塩の重合体が挙げられ、これ ちの1種、又は2種以上を選択することができる。

【0051】ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリ・ レート又はその4級塩の重合体としては、例えば、N、 N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメ チルアミノエチルメタクリレート、N. Nージメチルア ミノプロピルアクリレート、N、N-ジメチルアミノプ ! ロビルメタクリレート、N、N-t-ブチルアミノエチ ルアクリレート、N、N-t-ブチルアミノエチルメタ クリレート、N、Nーモノメチルアミノエチルアクリレ ート、N、N-モノメチルアミノエチルメタクリレート タクリレート類。ハロゲン化メチル、ハロゲン化エチ ル。ハロゲン化ベンジル等のハロゲン化炭化水素による これらの4級塩などから遺ばれるモノマーの単独重合体 又は共宜合体を挙げることができる。

【0052】またモノアルキル又はジアルキル置換の・ (メタ) アクリルアミド又はその4級塩の宣合体として は、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジメチ ルメタクリルアミド、N. Nージエチルアクリルアミ ド、N、Nージエチルメタクリルアミド、Nーイソプロ アクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルメタ クリルアミド、N、Nージメチルアミノエチルアクリル アミド、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミ ド等のNーアミノアルキルアクリルアミド又はNーアミ ノアルキルメタクリルアミド類、ハロゲン化メチル、ハ ロゲン化エチル、ハロゲン化ベンジル等のハロゲン化炭 化水素によるこれらの4級塩などから選ばれるモノマー の単独宣台体又は共宣台体を挙げるととができる。

【①①53】ノニオン系水溶性ポリマーとしては、ポリ ビニルアルコール又はその誘導体;酸化澱粉、エーテル 化劇紛、リン酸エステル化劇粉等の劇紛誘導体にポリビ」 ニルピロリドン又は酢酸ビニルを共重合させたポリビニ ルピロリドン等のポリピニルピロリドン誘導体:その誘 導体カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセ ルロース等のセルロース誘導体:ポリアクリルアミド又 はその誘導体:ポリメタクリルアミド又はその誘導体: ゼラチン、カゼイン等が挙げられ、これらの1種、又は 2種以上を選択することができる。

【10054】分散剤の使用量は特に制限されないが、通 常、重合又は共重合させるモノマーの全量置を基準とし てり、02~20重置%。より好ましくは0.02~1 ○重量%、最も好ましくはり、○2~5重置%である。 【0055】重合に使用される開始剤としては、アミジ ノ甚を含有する前述の開始剤のほか、追席のラジカル関 始剤を使用することができる。具体例としては、例え、 は、過酸化水素;過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウム 等の過硫酸塩:クメンハイドロパーオキサイド、モーブ チルハイドロバーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイ ド、モーブチルパーオキシー2-エチルヘキサノエー 50 ト、モープチルバーオキシベンゾエート、ラウロイルバ

17

ーオキサイド等の有機過酸化物:アゾビスイソブチロニ トリル、2、2、-アゾビス(2-アミジノプロバン) 二塩酸塩、2、2°-アゾビス [2-(N-フェニルア ミジノ) プロパン] 二塩酸塩、2,21-アゾビス {2 - 【N - (4 - クロロフェニル)アミジノ】プロパン】 二塩酸塩、2、2°-アゾビス {2-(N-(4-ヒド ロキシフェニル)アミジノ)プロパン}二塩酸塩、2, 2'-アゾビス (2-(N-ベンジルアミジノ) プロパ ン) 二塩酸塩、2, 2 - アゾビス (2-(N-アリル アミジノ)プロパン)二塩酸塩、2、2 - アゾビス {2-[N-(2-ヒドロキシエチル)アミジノ]プロ パン) 二塩酸塩、2、2、-アゾピス (2-メチル-N [1] リービス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキ シエチル】プロピオンアミド】、2、2 -アゾビス {2-メチル-N-[]、]-ビス(ヒドロキシメチ ル) エチル] プロピオンアミド $\}$  、2 、2  $^{\circ}$  - アゾビス **[2-メチル-N-〔2-ヒドロキシエチル〕プロピオ** ンアミド】、2、2、-アゾビス(イソブチルアミド) 二水和物、等のアゾ化合物:あるいはこれらと鉄イオン 等の金属イオン及びナトリウムスルボキシレート。ボル ムアルデヒド、ピロ亜硫酸ソーダ、亜硫酸水素ナトリウ ム。レーアスコルビン酸。ロンガリット等の還元剤との 組み合わせによるレドックス開始剤等が挙げられ、これ ちの1種、又は2種以上を選択することができる。一般 的な開始剤の使用量は、共重合させるモノマーの全重量 を基準としてり、()1~20重置%である。

【0056】また、必要に応じて t - ドデシルメルカプタン、n - ドデシルメルカプタン等のメルカプタン領、アリルスルフォン酸、メタアリルスルフォン酸及びこれ等のソーダ塩等のアリル化合物などを分子登調節剤とし、30で使用することも可能である。

【0057】さらに、必要に応じてp H調整剤として、硫酸、塩酸、硝酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カリウム、硫酸アルミニウム、酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カリウム、アンモニア、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン等を使用することも可能である。特に、水中でカチオン性を有する金属塩やアミン類を使用することが、記録シートの耐水性、耐光性を向上させるという点で好ましく使用される。

【0058】 [カチオン性有機粒子の含有費] 本発明のインクジェット記録用シートにおけるカチオン性有機粒子を含有する層における。カチオン性有機粒子の含有費は、30~100重量%が好ましく。より好ましくは、50~100重量%、さらに好ましくは、70~100重量%である。30重量%未満では、インク染料の固定化が不足して、発色濃度や耐水性が低下する場合がある。

【0059】無機粒子の場合には、インクジェット記録シートの表面強度を維持するために粒子同士を結着させ

18 るパインダーが必須であるが、パインダーは粒子間空隙 を埋めて空隙率を低下させ、インク吸収性を悪化させる ことになる。これに対し、本発明の有機粒子は無機粒子 と異なり、粒子同士がわずかに一部融着して粒子間空隙 と表面強度を両立することができるため、有機粒子の み、つまりはカチオン性有機粒子を含有する層における カチオン性有機粒子の含有量が100重量%であって も、優れたインク吸収性と表面強度を維持でき、さらに 表面強度を向上させる場合においても低パインダー量で 効果が発現するなど、無機粒子と大きく異なる特徴を有 する。また、本発明における有機粒子を使用して、光沢 を付与した記録シートを得る場合には、表面に存在する 有機粒子が一部変形して表面の平滑性が向上するため、 従来から一般に行われているインク吸収層上に光沢付与 層を塗工するような多層構造を形成させずとも、単層あ るいは現状より少ない層構造でインク吸収性と光沢を両 立することもできるため、生産性向上という点において

【① 060】 [その他添加剂] さちに、表面強度や光沢を向上させる目的で、本発明のカチオン性有機粒子を含有する層に、バインダー機能を有するポリマーを含有させてもよい。バインダー機能を有するポリマーとしては、例えば、水溶性ポリマーや、水不溶性ポリマーの水分散体などが挙げられる。以下に詳しく述べる。

も優れた特徴を有している。

【0061】水溶性ボリマーとしては、例えば、カチオン系水溶性ボリマーである。カチオン化ボリビニルアルコール、カチオン化ボリメタクリルアミド、ポリアミドボリカレア、ボリエチレンイミン、アリルアミン又はその塩合体、エピクロルヒドリンージアルキルアミン付加重合体、ジアリルアルキルアシスはその塩合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩の宣合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩とジアリルジアルキルアンモニウム塩とジアリルジアルキルアンモニウム塩とジアリルジアルキルアンモニウム塩とジアリルテントリルジアルキルアンモニウム塩とジアリルテントリルジアルキルアンモニウム塩とジアリルテントリルジアルキルアンモニウム塩ーアクリルアミアリルジアルキルアンモニウム塩ーアクリルアミド共重合体、ジアルキルアンモニウム塩ーアクリルアミド共重合体、アミンーカルボン酸共宜合体等が挙げられる。

【0:062】また、ノニオン系水溶性ボリマーである、ボリビニルアルコール又はその誘導体:酸化凝粉、エーテル化凝粉、リン酸エステル化凝粉等の澱粉誘導体:ボリビニルピロリドン又は酢酸ビニルを共宣合させたボリビニルピロリドン等のボリビニルピロリドン誘導体:その誘導体カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等のセルロース誘導体:ボリアクリルアミド又はその誘導体:ボリメタクリルアミド又はその誘導体:ゼラチン、カゼイン等が挙げられる。

【① 0 6 3 】 さらに水不溶性ポリマーの水分散体としては、例えば、カチオン性及び/又はノニオン性の(メ

タ)アクリレート系ポリマー(アクリル酸エステル及び /又はメタクリル酸エステルの宣合体又は共宣合体)、 スチレンー (メタ) アクリレート孫ポリマー (スチレン と、アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステ ルの共重合体)、MBR系ポリマー(メチルメタクリレ ート-ブタジエン共宣台体)、SBR系ポリマー(スチ レン-ブタジエン共重合体)、ウレタン系ポリマー、エ ポキシ系ポリマー、EVA系ポリマー (エチレン-酢酸 ビニル共宣合体)の水分散体等が挙げられる。尚、ここ に記載の水分散体は、本発明のカチオン性有機粒子のよ うに空隙を形成させるためではなく、バインダー機能を 与える目的で添加されるため、そのガラス転移温度は3 0℃以下が好ましい。

【0064】特に耐費変性に優れるという特徴から、ボ リビニルアルコール、カチオン化ポリビニルアルコー ル.(メタ)アクリレート系ポリマー(アクリル酸エス テル及び/又はメタクリル酸エステルの重合体又は共重 台体)の水分散体が好ましい。

【①065】これらのバインダー機能を有するポリマー の使用登は、カチオン性有機粒子に対して0~20重登--20 体としては、従来からインクジュット用記録シートに用 部が好ましく。より好ましくは0~10重置部。さらに 好ましくは()~5重置部である。バインダー置が多い場 台には粒子間空隙をバインダーが退めて、インク吸収性 が低下する場合がある。

【①①66】本発明のカチオン性有機粒子が含有される 層は、実質的に無機粒子を含有していなくてもインク吸 収性に優れるため、必ずしも無機粒子を含有させる必要 はないが、無機粒子を含有させることも可能である。そ の場合、無機粒子としては、具体的には、例えば、軽質 **炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウ** ム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸... パリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化 亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウ ム、ケイソウ土、銈融カルシウム、珪酸マグネシウム、 合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロ イダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、 リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等が挙げら れる。高い空隙率を得てインク吸収性を向上させるため には、シリカやアルミナが好ましく、より好ましくは1 次位子径が100nm以下、とくに5~80nmの微粒 40 子である。・

【0067】本発明のカチオン性有機粒子が含有される。 層に、これらの無機粒子を含有させる場合には、カチオ ン性有機粒子100重量部に対して、無機粒子1~30 : ①重量部、好ましくは1~190畳部、より好ましくは 1~120重量部、さらに好ましくは1~90重量部で ある。無機粒子の含有量が多くなると、退色性、耐費変 性が低下する場合がある。

【1)()68】さらに、その他に、本発明のカチオン性有 機位子を含有する層には、帯電防止剤、酸化防止剤、乾 50 ートは、シート状支持体の片面または両面に、カチオン

操紙力增強剤。湿潤緩力增強剤、耐水化剤、防腐剤、紫· 外線吸収剤、光安定化剤、蛍光岩白剤、着色顔料、着色 嶷斜、接透剤、発泡剤、酸型剤、抑泡剤、消泡剤、流動 性改良剤、増粘剤、顔料分散剤、カチオン性定着剤等を 含んでいてもよい。

20

【0069】[記録シートの模成]本発明における記録 シートの好ましい模成例としては、カチオン性有機粒子 の含有される層が、インクの受理に関わる層に使用され ていることである。例えば、支持体上に本発明であるカ 10 チオン性有機粒子を含有する層のみを設けた単層構造 や、支持体上にインク受理層を設け、その上層に本発明 であるカチオン性有機粒子を含有する層を設けたり、本 発明のカチオン性有機粒子を含有する層を設けた後に、 その上層に別の層を設けることによって模成される、多 **層構造等が挙げられる。本発明のカチオン性有機粒子を** 含有する層の量は、通常、シート状支持体上に、坪置と して通常1~300g/m¹であるが、特に制限される ものではない。

【0070】【シート支持体種】本発明において、支持 いられる支持体、例えば、普通紙、アート紙、コート 紙、キャストコート紙、樹脂波服紙、樹脂含浸紙、非塗 工紙、塗工紙等の紙支持体。両面又は片面をポリエチレ ン及び/又はチタン等の白色顔料を練り込んだポリエチ レン等のポリオレフィンで被覆した紙支持体、プラスチ ック支持体、不構布、布、棉物、金属フィルム、金属・ 板、及びこれらを貼り合わせた彼合支持体を用いること ができる。

【0071】プラスチック支持体としては、例えば、ボ リエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチ レンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートニトリ アセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリ デン、ポリイミド、ポリカーボネート、セロファン、ポ リナイロン等のプラスチックシート、フィルム等が好ま しく使用される。これらのプラスチック支持体は透明な もの、半透明なもの、及び不透明なものを用途に応じて 適宜使い分けることができる。

【0072】また支持体には白色のプラスチックフィル ムを用いることも好ましい。白色のプラスチック支持体 としては、少量の硫酸パリウム、酸化チタン、酸化亜鉛 などの白色顔料をプラスチックに含有させたものや、微 細な空隙を多数設けて不透明性を付与した発泡プラスチ ック支持体、及び白色顔料(酸化チタン、硫酸バリウ ム)を有する層を設けた支持体を用いることができる。 本発明においては支持体の形状は限定されないが、通常 用いられるフィルム状、シート状、板状等の他に、飲料 缶のような円柱状、CDやCD-R等の円盤状。その他 複雑な形状を有するものも支持体として使用できる。

【①①73】 [記録シートの製造方法] 本発明の記録シ

性有機粒子を含んだ塗工組成物を塗布し、これを乾燥させて屠を形成することによって製造することができる。 塗工液の塗布方法に限定はなく、例えば、エアナイフコーター、ロールコーター、パーコーター、ブレードコーター、スライドホッパーコーター、グラビアコーター、フレキソグラビアコーター、カーテンコーター、エクストルージョンコーター、ブローティングナイフコーター、コンマコーター、ダイコーター等の従来既知の塗布方法を用いることができ、続けて乾燥される。

【① ① 74】また光沢を付与する場合には、その処理方 10 法についても特に限定はなく、例えば一般的なカレンダー処理法、つまりはスーパーカレンダー、グロスカレンダー等のカレンダー装置を用い、圧力や温度をかけたロール間を通過させて途層表面を平滑化する従来既知の方法を用いることができる。

【① 0 7 5 】また、一般的に印刷用キャストコート紙の 製造で行われている、直接法、凝固法、リウエット法 (再温測法) ブレキャスト法などのキャストコーティ ング法も好ましく用いることができる。キャストコーティ ング法とは支持体上の塗層を湿潤状態におき、加熱レー20一 た鏡面ロールに該層を圧接して、該ロールの鏡面を該層 に転写して光沢を得る方法であり、該層は該ロールと接 している間に乾燥される。

【0076】とこで、直接法とは、堂層を未乾燥状態で加熱された鏡面ロールに圧接し乾燥する方法で、再湿湖法とは、途層を乾燥後、水を主成分とする液に該層を再湿潤させ、加熱された鏡面ロールに圧接して乾燥する方法である。

【① 0 7 7】カレンダー処理法やキャストコーティング 法に係る圧接時の圧力、鏡面ロールの温度、塗工速度等 30 は適宜選択される。特に鏡面ロールの温度は、カチオン一 性有機粒子のガラス転移温度に 1 0 ℃を加えた温度より も低い温度であることが好ましい。鏡面ロールの温度 が、カチオン性有機粒子のガラス転移温度に 1 0 ℃を加 えた温度以上であると、粒子変形が大きくなり粒子間空 酸が減少し、インク吸収性が低下する場合がある。

#### [0078]

【発明の効果】本発明によれば、インク吸収性、発色濃度、耐水性、耐光性、耐黄変性、表面強度に優れたインクジェット用記録シート 及び該記録シートの製造方法を提供することができる。

#### [0079]

【実施例】以下に、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。 又、実施例において示す部及び%は、特に明示しない限り重量部及び重量%を示す。

#### 【0080】[実施例1]

<カチオン性育機粒子の作製>脱イオン水195.9部とステアリルトリメチルアンモニウムクロライド①.1 部を反応容器に仕込み、窒素気流下で70℃に昇温し、 2、2 - アゾビス(2 - アミジノブロバン)二塩酸塩 0、6部を添加した。これとは別に、スチレン81、5 部、n - ブチルアクリレート13、5部、2 - ヒドロキ シエチルメタクリレート3、0部、N N - ジメチルア ミノブロビルアクリレートのメチルクロライド4 級塩 2、0部を脱イオン水40部中にステアリルトリメチル アンモニウムクロライド0、3部を使って乳化させた乳 化混合物を作り、この乳化混合物を4時間で反応容器に 満下して、その後、夏に同温度で4時間保持した。続け て2、2 - アゾビス(2 - アミジノブロバン)二塩酸 塩0、1部を添加し、さらに間温度で3時間保持して重 台を完結させた。その結果、カチオン性有機粒子が水に

分散したエマルション組成物が得られ、不復発分30%。pH5、光散乱測定による宣置平均粒子径78nm、粒子径分布Dw/Dn=1.12、及びJIS K7121に基づきDSC曲線より求めたガラス転移温

【① 081】 <記録シートの作製>坪量1058/m\*の上質紙に、バーコーターを用いて絶乾状態で20g/m\*の金工量になるように、上記カチオシ性有機粒子が一水に分散したエマルション組成物を塗工し、50°Cで100秒乾燥させた。その結果、実施例1の記録シートが得られた。

【10082】 [実施例2] 実施例1で得られた記録シートを、カレンダー処理法として表面温度が75℃に保たれた鏡面ロールに、線圧100kg/cmで圧接しながら追紙させた。その結果、実施例2の記録シートが得られ、光沢は82であった。

#### 【0083】[実施例3]

度は75℃であった。

<カチオン性有機粒子の作製>脱イオン水195.9部 とステアリルトリメチルアンモニウムクロライド():-1-部を反応容器に住込み、窒素気流下で?0℃に昇温し、 2、2 - アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩 2部を添加した。これとは別に、スチレン85.0部、 カープチルアクリレート10.0部、2-ヒドロキシエ チルメタアクリレート5部を脱イオン水40部中にステ アリルトリメチルアンモニウムクロライド0.3部を使 って乳化させた乳化液合物を作り、この乳化液合物を4 時間で反応容器に満下して、その後、更に同温度で4時 間保持した。その結果、カチオン性有機粒子が水に分散 したエマルション組成物が得られ、不揮発分30%、p 月5. 光散乱測定による重量平均粒子径127 n.m. 粒 子径分布Dw/Dn=1. 14、及びjiS K 71 21に基づきDSC曲線より求めたガラス転移温度は7 8℃であった。

【①084】<記録シートの作製>坪量105g/m\*の上貿紙に、バーコーターを用いて絶乾状態で20g/m\*の金工量になるように、上記カチオン性有機粒子が水に分散したエマルション組成物を塗工し、50°Cで150°0)秒乾燥させた。さらに続けて、カレンダー処理法と

して記録シートを、表面温度が75℃に保たれた鏡面ロールに、銀圧100kg/cmで圧接しながら通紙させた。その結果、実施例3の記録シートが得られ、光沢は87であった。

#### 【0085】[実施例4]

<カチオン性有機粒子の作製>脱イオン水195.9部 とステアリルトリメチルアンモニウムクロライド(). 1 部を反応容器に仕込み、窒素気流下で70℃に昇温し、 2、2 - アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 0. 6部を添加した。これとは別に、スチレン85.0 10 部。n-ブチルアクリレート10.0部、2-ヒドロキ シエチルメタアクリレート5部を脱イオン水40部中に ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド(). 3部 を使って乳化させた乳化混合物を作り。この乳化混合物 を4時間で反応容器に満下して、その後、更に同温度で 4時間保持した。その結果、カチオン性有機粒子が水に 分散したエマルション組成物が得られ、不揮発分30 %、pH5、光散乱測定による重置平均粒子径88n m. 粒子径分布 Dw/Dn=1.04.及びJIS K 7 1 2 1 に基づき D S C 曲線より求めたガラス転移温 20 度は79℃であった。

【①086】<記録シートの作製>坪量1058/m\*の上質紙に、バーコーターを用いて絶乾状態で20g/m\*の塗工量になるように、上記カチオン性有機粒子が水に分散したエマルション組成物を塗工し、50°で100秒乾燥させた。さらに続けて、カレンダー処理法として記録シートを、表面温度が75°Cに保たれた鏡面ロールに、根圧100kg/cmで圧接しながら通紙させた。その結果、実施例3の記録シートが得られ、光沢は87°であった。

#### 【0087】[実施例5]。

<カチオン性有機粒子の作製>脱イオン水195.9部 とステアリルトリメチルアンモニウムクロライド(). 1 部を反応容器に住込み、窒素気流下で70℃に昇温し、 2. 2 - アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩 0. 6部を添加した。これとは別に、スチレン85. 0 部。2-ヒドロキシエチルメタクリレート10.0部、 N. Nージメチルアミノプロピルアクリレートのメチル クロライド4級塩5. 0部を脱イオン水40部中にステ アリルトリメチルアンモニウムクロライド(). 3部を使 40 って乳化させた乳化混合物を作り、この乳化混合物を4 時間で反応容器に適下して、その後、更に同温度で4時 間保持した。続けて2、2)-アゾピス(2-アミジノ プロパン) 二塩酸塩(). 1部を添加し、さらに同温度で 3時間保持して重合を完結させた。その結果、カチオン 性有機粒子が水に分散したエマルション組成物が得る れ、不揮発分30%、pH5、光散乱測定による重置平 均位于径102nm、粒子径分布Dw/Dn=1.0 4. 及びJIS K 7121に基づきDSC曲線より 求めたガラス転移温度は102℃であった。

【0088】<記録シートの作製>坪型1058/m\*の上質紙に、バーコーターを用いて絶乾状態で20g/m³の塗工型になるように、上記カチオン性有機粒子が水に分散したエマルション組成物を塗工した。キャストコティング法として、塗工後直ちに表面温度が75℃に保たれた鏡面ロールに繊圧00kg/cmで圧接しながら道紙させた。その結果、実施例5の記録シートが得られ、光沢は95であった。

24

#### 【0089】(比較例1)

<アニオン性有機粒子の作製>脱イオン水250.0部 とラウリル硫酸ナトリウム 0. 0 1 部を反応容器に仕込 み、窒素気流下で70℃に昇温し、過硫酸カリウム2. ①部を添加した。これとは別に、ステレン2. ①部、ア カリル酸0.02部、ジビニルベンゼン0.01部の浪 台モノマーを住込み、3時間反応させる。反応終了後、 引き続いて、予め脱イオン水200、0部、ラウリル硫 酸ナトリウム1.50部に、スチレン300部、アクリ ル酸3部、ジビニルベンゼン12.0部を操控下に加え て作成しておいたモノマー混合の乳化液を連続的に4時 間かけて添加して、その後、夏に同温度で4時間保持し た。その結果、アニオン性有機粒子が水に分散したエマ ルションが得られた。このエマルション25:5gと脱 イオン水750.0gを反応容器に仕込み、窒素気流下 で70℃に昇温し、過硫酸アンモニウム2. 0部を添加 した。これとは別に、予め脱イオン水200.0部、ラ ウリル硫酸ナトリウム1.50部に、メチルメタクリレ ート280.0部、アクリルニトリル20.0部、アク りル酸3.0部、アグリルアミド2.0部、ジビニルベ ンゼン6.()部を機控下に加えて作成しておいたモノマ 一混合の乳化液を連続的に4時間かけて添加して、その 後、更に同温度で4時間保持した。その結果、アニオン 性有機粒子が水に分散したエマルション組成物が得ら れ、不揮発分2.5%、pH3、光散乱測定による重置平 均粒子径3110nm、粒子径分布Dw/Dn=1.4 3であった。JIS K 7121に基づきDSC曲線 よりガラス転移温度を測定したが、120℃未満ではガー ラス転移が確認されず、ガラス転移温度は120℃以上 であった。

(1)090】 < 記録シートの作製>上記で得られたアニオン性有機粒子が水に分散したエマルション組成物を使用して、実施例1の< 記録シートの作製>と全く同様な方法により、記録シートを作製した。その結果 比較例1の記録シートが得られた。

【0091】【比較例2】比較例1で得られた記録シートを、カレンダー処理法として表面温度が75℃に保たれた鏡面ロールに、根圧100kg/cmで圧接しながら通紙させた。その結果、比較例2の記録シートが得られ、光沢は82であった。

【0092】 [比較例3]

50 <記録シートの作製>微粒子シリカ100部と、完全般

- 30

化ポリピニルアルコール20部を水に加えて混合捆拌 し、固形分15%の塗工組成物を得た。この塗工組成物 を坪量105g/m1の上質紙に、バーコーターを用い て絶乾状態で20g/m¹の塗工量になるよう塗工し、 50°Cで100秒乾燥させた。その結果、比較例3の記 録シートが得られた。

【0093】 [評価方法] 記録シートの品質評価結果を 表1に示す。評価は以下の方法により行った。 <粒子径の測定方法>レーザー粒径解析システム LP A-3000/3100 (大塚電子株式会社製) で重量 10

平均粒子径と粒子径分布(Dw/Dn)を測定した。 【①①94】<表面強度の測定方法>ニチバン製セロハ ンテープを用いて記録シート表面の剥削試験で評価し た。セロハンテープを1cm×1cm以上に貼り付け、 試験片に対して垂直に引き剝がしたときの、表面塗工層 の訓解状態を目視で確認した。評価基準は以下の通りで

〇:剥離が少なく、表面強度が優れている。

△:剥離が見られるものの。実用レベルである。

×:剝離が激しく、寒用レベル以下である。

【①①95】<発色濃度の測定方法>市販のインクジェ ットプリンター (セイコーエブソン社製、PM2000 C) を用いて、ブラックインクのベタ印刷を行い、ベタ 部の光学反射波度をマクベス滤度計(RD-918)で 測定した。

【10096】<インク吸収性の測定方法>市販のインク ジェットプリンター(セイコーエプソン社製、PM20 000) を用いて、イエローインク、マゼンダインク、 シアンインク、ブラックインクを縦方向にベタ印刷し、 プリンターから排出された直後に、上部にPPC用紙を 30 押しつけて、インクがPPC用紙へ転写される度合いを 目視で評価した。評価基準は以下の通りである。

〇:インクの転写がなく、インク吸収性に優れる。

Δ:インクの転写がわずかにあるが、インク吸収性が実 用レベルである。

・\*×:インクの転写が多く。インク吸収性が実用レベル以 下である。

26

【0097】<耐水性の測定方法>市販のインクジェッ トプリンター (セイコーエプソン社製 PM2000 C) を用いて、ブラックインクで文字印刷を行い、これ を30℃の市水に2分間浸漬して評価した。にじみ等の 浸漬後の印字状態を目視で判定した。評価基準は以下の 通りである。

〇: にじみや発色濃度の変化がほとんどない。

Δ: にじみや発色濃度の低下がわずかにあるが、実用レ ベルである。

×:にじみや発色濃度の低下があり、実用レベル以下で ある.

・【0098】<耐光性の測定方法>市販のインクジェッ - トプリンター(セイコーエプソン社製、PM2000 C) を用いて、マゼンタインクのベタ印刷を行った。キ セノンフェードメーターを用いて、印刷した記録シート に100時間光照射し、光照射前に対する光照射後の光 学反射濃度の残存率を耐光性とした。光学反射濃度はマ クベス濃度計(RD-918)で測定した。

【10099】<耐費変性の測定方法>カーボンアークフ ェードメーターを用いて、印刷していない記録シートに 7時間光照射し、光照射した前後の色差を測定した。色 差(AE)はL'a'b'(C!Eに連続した表示方法) に従って、光照射前後の色測定した結果を基に、  $\Delta E = \{ (\Delta L^*)^{\frac{1}{4}} + (\Delta a^*)^{\frac{1}{4}} + (\Delta b^*)^{\frac{1}{4}} \}^{\frac{1}{4}}$ 

で算出した。色差が大きいほど色劣化が生じていること を示す。

【0100】<光沢の測定方法>光沢の測定は、JIS 28741に基づき、変角光沢計 GM-3D型(村 上色彩技術研究所社製〉を使用して、記録シート表面の 75°での光沢度を測定した。

[0101]

【表1】

	実施例			比較例				
	ť	2	3	- 4	5	1_	2	.3
重量平均粒子径 (nm)	78	78	127	88	102	3110	3110	
粒子径分布 (Dv/On)	1.12	1.12	1.16	1.64	1.04	1.43	1.43	
インク吸収性	0	0	¢	0	0	Δ	Δ	Δ
免色濃度	1.92	2.25	2.12	2.15	2.40	1.21	1.51	1.80
表面強度	0	0	0	Ö	0	×	×	0
耐水性	0	0	0	Ö	0	×	×	×
耐光性 (%)	81.8	83.2	83.3	85.7	88.8	<del>ā</del> 3.2	55.2	52.5
附黄変性	1.3	1.2	1.2	1.1	1.2	1,4	1.4	1.3
341R	_	82	87	67	95 .	_	82	<b>1</b> –

特闘2002-86905

#### フロントページの続き

(72)発明者 樹本 征也 (72)発明者 榮谷 正也 千葉県袖ヶ浦市長浦586番地32 三井化学 長野県家訪市大和3丁目3番5号 セイコ 株式会社内 ーエプソン株式会社内 (72) 発明者 小川 幸絵 (72)発明者 大西 弘幸 千葉県紬ヶ鴻市長浦580香地32 三弁化学 長野県家訪市大和3丁目3番5号 株式会社内 - エブソン株式会社内 (72)発明者 星野 太 Fターム(参考) 20056 EA13 FC06 千葉県袖ヶ滄市長浦580香地32 三弁化学 2HG86 BA13 BA15 BA19 BA21 BA32 株式会社内 BA33 BA34 BA41 BA45

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-086905

(43) Date of publication of application: 26.03.2002

(51)Int.CI.

5/00 B41J 2/01

(21)Application number: 2001-210709 (71)Applicant: MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing:

11.07.2001

(72)Inventor: ISHIDA TADASHI

TOMITA YOSHIHIKO **KUSUMOTO SEIYA OGAWA SACHIE** HOSHINO FUTOSHI SHIBATANI MASAYA

ONISHI HIROYUKI

(30)Priority

Priority number: 2000209280 Priority date: 11.07.2000 Priority country: JP

## (54) INK-JET RECORDING SHEET AND ITS PRODUCTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink-jet recording sheet excellent in ink absorption property, coloring density, water resistance, light resistance, yellowing resistance, surface strength, and gloss and a method for producing the recording sheet.

SOLUTION: In the ink-jet recording sheet having at least one layer containing cationic organic particles on a support sheet, the weight average particle size of the organic particles is 1-1000 nm.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### **CLAIMS**

### [Claim(s)]

[Claim 1] The record sheet for ink jets characterized by being the record sheet for ink jets which has at least one or more layers of layers which contain a cationic organic particle on a sheet-like base material, and the weighted mean particle diameter of this cationic organic particle being 1-1000nm.

[Claim 2] The record sheet for ink jets according to claim 1 with which said cationic organic particle is characterized by having the particle size distribution of the range of 1.0-2.0 by the ratio (Dw/Dn) of the weighted mean particle diameter Dw and the number average particle diameter Dn.

[Claim 3] Said cationic organic particle An acrylate (meta) system polymer (the polymer or copolymer of acrylic ester and/or methacrylic ester), A styrene-(meta) acrylate system polymer (copolymer of styrene, acrylic ester, and/or methacrylic ester), An MBR system polymer (methyl methacrylate-butadiene copolymer), An SBR system polymer (styrene-butadiene copolymer), an urethane system polymer, An epoxy system polymer, an EVA system polymer (ethylene-vinylacetate copolymer), The record sheet for ink jets according to claim 1 to 2 characterized by being the organic particle chosen from the ingredient of one sort chosen from a melamine system polymer, a urea system polymer, and an olefin system polymer, or two sorts or more of polymers, or a copolymer.

[Claim 4] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 3 characterized by said cationic organic particle being a cationic organic particle which has an amino group and/or an amidino group.

[Claim 5] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 4 characterized by being the cationic organic particle obtained by said cationic organic particle copolymerizing (A) amino-group content (meta) acrylic monomer and the monomer which can copolymerize (B) and others.

[Claim 6] The record sheet for ink jets according to claim 5 characterized by for (A) being 0.1 - 30 % of the weight, and (B) being 70 - 99.9 % of the weight when based on the AUW of the amino-group content (meta) acrylic monomer (aforementioned [ A ]) and the monomer which can copolymerize (B) and others.

[Claim 7] (B) The ink jet record sheet according to claim 5 to 6 characterized by containing one sort or two sorts or more of monomers chosen from styrene and (meta) an acrylate system monomer at least as a monomer which can copolymerize other. [Claim 8] (B) The record sheet for ink jets according to claim 7 characterized by

containing styrene at least as a monomer which can copolymerize other.

[Claim 9] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 8 characterized by being the cationic organic particle of the polymer which the polymerization of said cationic organic particle is carried out by the initiator containing the (C) amidino group, and is obtained, or a copolymer.

[Claim 10] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 4 characterized by said cationic organic particle being a cationic organic particle of the polymer obtained by the initiator containing the (C) amidino group by carrying out the polymerization of the monomer containing one sort chosen from styrene, acrylic—acid alkyl ester, and alkyl methacrylate ester at least, or two sorts or more, or a copolymer.

[Claim 11] The record sheet for ink jets according to claim 10 characterized by being the cationic organic particle of the polymer obtained by said cationic organic particle carrying out the polymerization of the monomer which contains styrene at least by the initiator containing the (C) amidino group, or a copolymer.

[Claim 12] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 11 characterized by said cationic organic particle being a cationic organic particle obtained using a cationic dispersant.

[Claim 13] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 12 with which glass transition temperature of said cationic organic particle is characterized by being 40 degrees C or more.

[Claim 14] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 13 with which weight average molecular weight of said cationic organic particle is characterized by being 60000 or more.

[Claim 15] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 14 with which the layer containing said cationic organic particle is characterized by being in the outermost layer of drum on the front face of a recording surface.

[Claim 16] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 15 with which the layer containing said cationic organic particle is characterized by including this cationic organic particle 30 to 100% of the weight by solid content conversion.

[Claim 17] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 16 characterized by for the layer containing said cationic organic particle containing an inorganic particle, and carrying out 1–300 weight section content of the inorganic particle to the cationic organic particle 100 weight section.

[Claim 18] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 16 characterized by the inorganic particle not containing in the layer containing said cationic organic particle.

[Claim 19] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 18 with which a sheet-like base material is characterized by being paper or a plastic sheet.

[Claim 20] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 19 with which the layer containing a cationic organic particle is characterized by carrying out gloss grant by the calender approach or the cast coating method.

[Claim 21] It is the record sheet for ink jets which has at least one or more layers of layers which contain a cationic organic particle on a sheet-like base material. This cationic organic particle The 4th class salt 0.1 of (a) dimethylamino radical content (meta) acrylate - 20-% of the weight and (b) styrene, The glass transition temperature obtained by copolymerizing 80 - 99.9 % of the weight of one sort or two sorts or more

√of monomers chosen from methyl methacrylate, n-butyl acrylate, and 2-hydroxyethyl methacrylate 70-110 degrees C, The record sheet for ink jets with which weighted mean particle diameter is the cationic organic particle which is 50-300nm, and the layer containing a cationic organic particle is characterized by carrying out gloss grant by-the-cast-coating-method.

[Claim 22] The manufacture approach of the record sheet for ink jets according to claim 1 to 21 characterized by carrying out coating of the coating constituent which is the manufacture approach of the record sheet for ink jets obtained by carrying out coating of the layer which contains a cationic organic particle by the cast coating method, and contains a cationic organic particle on a sheet-like base material, and subsequently to the coating side of this coating constituent carrying out the pressure welding of the mirror plane roll.

[Claim 23] The manufacture approach of the record sheet for ink jets according to claim 1 to 20 characterized by carrying out coating of the coating constituent which is the manufacture approach of the record sheet for ink jets of having gloss by calender processing, and contains a cationic organic particle on a sheet-like base material, and making a coating layer front face smooth using calender equipment.

Γ		
lIráns	lation	done.]

NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### **DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the record sheet for ink jets applied to the printer using an ink jet recording method, or a plotter, and this record sheet.

[0002]

[Description of the Prior Art] An ink jet recording method makes the minute drop of ink fly by various working principles, is made to adhere to record sheets, such as paper, and records an image, an alphabetic character, etc. Development and fixing with the large versatility of a high speed, the low noise, ease [multiple-color-izing], and a record pattern have the descriptions, such as needlessness, and this recording method has spread quickly in various applications as recording devices, such as various graphic forms and a color picture, including the kanji. Furthermore, the image formed by the multicolor ink jet method can acquire the record which is not inferiority as compared with the print by process printing by the platemaking method, or the color photography method by expansion of resolution and the color reproduction range, and for the application with which there is few creation number of copies and it can be managed, since it is cheaper than what is depended on a photograph technique, it is being widely applied even to the full color image recording field.

[0003] Furthermore, high-resolution-izing and expansion of the color reproduction range are achieved for the demand to upgrading of the further image from a commercial scene, and the printer and plotter using an ink jet method support this by making [ many ] discharge quantity of ink. Therefore, increase of the ink acceptance capacity corresponding to discharge quantity has been the important technical technical problem of this record sheet, and reservation of high ink acceptance capacity and the coating of a color-enhancing good coating layer are indispensable. It is requested that appearances, such as gloss, integrity, and a hue, are also similar to a film photo or a print sheet, and it is becoming impossible in addition, to meet these requests from the former with the ink jet record sheet of a certain paper of fine quality and coated paper.

[0004] In order to become the important property that ink absorptivity is required of an ink jet record sheet, with increase of ink discharge quantity and to secure this absorption, it is necessary to prepare a coating layer with the big amount of openings. Then, the little binder has been applied in order to make a lot of inorganic particles and

its inorganic particle bind as a coating constituent of this coating layer. Since the binder is little, an opening is formed between inorganic particles, and ink absorptivity can be secured.

[0005] Moreover, generally, since the liquid ink of the ink jet record approach is dissolving anionic water soluble dye into the solvent which used water as the principal component, when raising ink absorptivity by increasing an opening, using so much the design which thought ink absorptivity as important, for example, an inorganic particle, a color permeates the interior of a record sheet deeply, and the problem that coloring concentration falls produces it. In order to raise coloring concentration, it is necessary to make a record sheet surface fix the color in ink as much as possible, moreover, waterproof improvement — getting it blocked — when a record sheet contacts water, also in order to make it a color not \*\*\*\*, it is necessary to make a record sheet surface fix a color In order to solve this problem, the method of making a coating layer contain a cationic polymer and making an anionic color fix is proposed, but if the amount of cationic polymers is increased, in order that an inorganic particle content may decrease, there is a problem that reservation of ink absorptivity becomes difficult.

[0006] Furthermore, it becomes possible to obtain a clear image and the outstanding quality of printed character by the technical progress of an ink jet recording method in recent years, and it has become possible to acquire image quality which is equal to a photograph. However, as compared with a photograph, a problem is in that the printing image in the case where it is saved at lightfastness, i.e., a long period of time, fades, yellowing on the front face of a record sheet in the case where it is saved at xanthochroism—proof, i.e., a long period of time, and gloss.

[0007] Although the silica and the alumina are generally preferably used as an inorganic particle, since the surface activity of this inorganic particle is high, there is a problem of reducing lightfastness and xanthochroism-proof remarkably. Moreover, in giving gloss, in order to make a coated layer front face smoother, a more detailed inorganic particle is chosen increasingly. However, surface area increases dramatically and has the problem of reducing lightfastness and xanthochroism-proof more for the high surface activity of this inorganic particle, so that it becomes detailed.

[0008] As described above, the record sheet which has gloss made the coated layer contain current and a lot of detailed inorganic particles, and has given high gloss. Although manufacturing an ink jet record sheet by the approach which a coated layer is made to contain a minute inorganic particle so much, and is called the cast coating method is also proposed in order to reconcile ink absorptivity and gloss, it is difficult to reconcile the ink absorptivity which is a property which disagrees with an ink jet printer and a plotter in recent years with much ink discharge quantity, and gloss also by these approaches. When raising ink absorptivity by increasing an opening, using so much the design which thought ink absorptivity as important, for example, an inorganic particle, high gloss becomes difficult to get, and there is a problem that surface reinforcement falls. Moreover, although high gloss is obtained when decreasing the amount of the design used which thought gloss as important, for example, an inorganic particle, openings decrease in number and there is a problem that reservation of ink absorptivity becomes difficult. The method of graduating a coated layer front face by \*\*\*\*(ing) between the rolls to which a pressure and temperature were applied, using

calender equipments, such as a supercalender and gloss calender, as an art which gives gloss is common. However, although gloss will improve if calender processing is performed under a high linear pressure in order to give gloss to an ink jet record sheet, there is a problem which the openings of a coated layer decrease in number, and absorption of ink becomes slow, and overflow of ink generates from lack of absorption capacity, within the limits of the ink absorption capacity by which calender processing is permitted from this — conditions — not choosing — it is difficult for the present condition not to obtain but to acquire ink absorption and gloss with the present technique.

[0009] correspondence of the above thing to the present technique — ink absorptivity and coloring concentration — it is difficult for the present condition to obtain the ink jet record sheet excellent in — water resisting property, lightfastness, xanthochroism—proof, gloss, and surface reinforcement.

[0010] Here, it is as follows if the example of the present technique is given. For example, the ink jet record sheet by which cast coating was carried out at temperature higher than the glass transition temperature of this latex is indicated in the coating constituent which becomes JP,11-11011,A from the cationic colloidal particle which uses an alumina as a principal component, and a cationic latex. The loadings of the cationic colloidal particle which uses an alumina as a principal component, and a latex have desirable 2 - 70 weight section to the cationic colloidal particle 100 weight section, and are 3 - 30 weight section most preferably. Although this cationic latex is acting as a binder of the alumina which is an inorganic particle and the convention with a detailed latex is not clear, a latex front face is cation-ized with the thing and cationic surface active agent which were cation-ized using the cation radical, and the cationic latex manufactured with the cationic surface active agent is estimated by the example.

[0011] Ink jet record material \*\* which applied, dried and obtained the coating liquid containing an un-spherical silica and a water-dispersion cationic polymer on the base material is indicated by JP,11-58943,A. The content of the water-dispersion cationic polymer in an ink absorbing layer is 1 - 30 % of the weight, and it is desirable that the content of an inorganic particle is 75 - 95 % of the weight.

[0012] moreover — JP,7–53469,B — \*\*\*\* — a base material — a top — a pigment — a binder — resin — from — becoming — an enveloping layer — having had — an ink jet — \*\* — a record sheet — this — a binder — (— a —) — a fatty acid — vinyl ester — containing — a component — (— b —) — 0.05 — 0.4 — a mol — % — ethylene — a sex — partial saturation — a radical — the — three — the amino group — or — the — four — class — ammonium — having — cationicity — a monomer — from — becoming — cationicity — a copolymer — it is — an ink jet — \*\* — a record sheet — indicating — having — \*\*\*\* . As a pigment, it is a particle silica etc. and it is desirable that the content of the cationic copolymer in an enveloping layer is 5 — 50 % of the weight.

[0013] Thus, although the record sheet using the binder of a non-subtlety particle and an organic polymer is indicated from the former, the thing using the organic particle which has specific particle diameter like the invention in this application is not known. [0014] The ink jet record sheet with which the cationic acrylic resin emulsion is contained in the white-pigments layer is indicated by JP,11-123867,A. the ratio of the

cationic acrylic resin emulsion which white pigments are organic particles, such as inorganic particles, such as clay and a calcium carbonate, and titanium oxide, or polyethylene, polystyrene, and polyacrylate, and is mixed in a white-pigments layer — the white-pigments 100 weight section — receiving — dry weight solid content — 100 — 5 weight section — it is 50 — 30 weight section most preferably. This cationic acrylic resin emulsion is acting as a binder of white pigments. Moreover, there is no publication about the desirable particle diameter of an organic particle. [0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer [ offering the record sheet for ink jets excellent in ink absorptivity, coloring concentration, a water resisting property, lightfastness, xanthochroism-proof, and surface reinforcement, and ] the manufacture approach of this record sheet, in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0016]

[Means for Solving the Problem] That the above-mentioned problem should be solved, the record sheet for ink jets which prepared the layer containing the cationic organic particle which has specific particle diameter in at least one or more layers on a sheet-like base material finds out excelling in ink absorptivity, coloring concentration, a water resisting property, lightfastness, xanthochroism-proof, and surface reinforcement, and this invention persons came to complete this invention, as a result of inquiring—wholeheartedly.

[0017] That is, this invention includes the mode indicated to the following [1] – [23]. [1] The record sheet for ink jets characterized by being the record sheet for ink jets which has at least one or more layers of layers which contain a cationic organic particle on a sheet-like base material, and the weighted mean particle diameter of this

cationic organic particle being 1-1000nm.

- [2] said -- cationicity -- organic -- a particle -- a weighted mean -- particle diameter -- Dw -- a number average -- particle diameter -- Dn -- a ratio (Dw/Dn) -- 1.0 - 2.0 -- the range -- particle size distribution -- having -- things -- the description -- \*\* -- carrying out -- [-- one --] -- a publication -- an ink jet -- \*\* -- a record sheet . [0018] Said cationic organic particle [3] An acrylate (meta) system polymer (the polymer or copolymer of acrylic ester and/or methacrylic ester), A styrene-(meta) acrylate system polymer (copolymer of styrene, acrylic ester, and/or methacrylic ester), An MBR system polymer (methyl methacrylate-butadiene copolymer), An SBR system polymer (styrene-butadiene copolymer), an urethane system polymer, An epoxy system polymer, an EVA system polymer (ethylene-vinylacetate copolymer), a melamine -- a system -- a polymer -- a urea -- a system -- a polymer -- and -- an olefin -- a system -- a polymer -- inside -- from -- choosing -- having -- one -- a sort -- or -- two -- a sort -- more than -- a polymer -- or -- a copolymer -- an ingredient -- from -- choosing -- having -- organic -- a particle -- it is -- things -the description -- \*\* -- carrying out -- [-- one --] - [-- two --] -- either -- a publication -- an ink jet -- \*\* -- a record sheet .
- [4] The record sheet for ink jets given in either of [1] [3] characterized by said cationic organic particle being a cationic organic particle which has an amino group and/or an amidino group.
- [0019] [5] The record sheet for ink jets given in either of [1] [4] characterized by

- being the cationic organic particle obtained by said cationic organic particle copolymerizing (A) amino-group content (meta) acrylic monomer and the monomer which can copolymerize (B) and others.
- [6] The record sheet for ink jets given in [5] characterized by for (A) being 0.1 30 % of the weight, and (B) being 70 99.9 % of the weight when based on the AUW of the amino-group content (meta) acrylic monomer (aforementioned [ A ]) and the monomer which can copolymerize (B) and others.
- [7] An ink jet record sheet given in either of [5] [6] characterized by containing one sort or two sorts or more of monomers chosen from styrene and (meta) an acrylate system monomer at least as a monomer which can copolymerize (B) and others.
- [8] The record sheet for ink jets given in [7] characterized by containing styrene at least as a monomer which can copolymerize (B) and others.
- [0020] [9] The record sheet for ink jets given in either of [1] [8] characterized by being the cationic organic particle of the polymer which the polymerization of said cationic organic particle is carried out by the initiator containing the (C) amidino group, and is obtained, or a copolymer.
- [10] The record sheet for ink jets given in either of [1] [4] characterized by said cationic organic particle being a cationic organic particle of the polymer obtained by the initiator containing the (C) amidino group by carrying out the polymerization of the monomer containing one sort chosen from styrene, acrylic-acid alkyl ester, and alkyl methacrylate ester at least, or two sorts or more, or a copolymer.
- [11] The record sheet for ink jets given in [10] characterized by being the cationic organic particle of the polymer obtained by said cationic organic particle carrying out the polymerization of the monomer which contains styrene at least by the initiator containing the (C) amidino group, or a copolymer.
- [0021] [12] The record sheet for ink jets given in either of [1] [11] characterized by said cationic organic particle being a cationic organic particle obtained using a cationic dispersant.
- [13] The record sheet for ink jets given in either of [1] [12] to which glass transition temperature of said cationic organic particle is characterized by being 40 degrees C or more.
- [14] The record sheet for ink jets given in either of [1] [13] to which weight average molecular weight of said cationic organic particle is characterized by being 60000 or more.
- [0022] [15] The record sheet for ink jets given in either of [1] [14] to which the layer containing said cationic organic particle is characterized by being in the outermost layer on the front face of a recording surface.
- [16] said cationicity organic a particle containing a layer this cationicity organic a particle solid content conversion 30 100 % of the weight containing things the description \*\* carrying out [— one —] [— 15 —] either a publication an ink jet \*\* a record sheet .
  [17] said cationicity organic a particle containing a layer inorganic a particle containing and cationicity organic a particle 100 weight the section receiving inorganic a particle one 300 weight —
- the section -- content -- carrying out -- things -- the description -- \*\* -- carrying out -- [-- one --] [-- 16 --] -- either -- a publication -- an ink jet -- \*\* -- a

record sheet.

[20] The record sheet for ink jets given in [1] – [19] with which the layer containing a cationic organic particle is characterized by carrying out gloss grant by the calender approach or the cast coating method.

[0023] [21] It is the record sheet for ink jets which has at least one or more layers of layers which contain a cationic organic particle on a sheet-like base material. This cationic organic particle The 4th class salt 0.1 of (a) dimethylamino radical content (meta) acrylate – 20–% of the weight and (b) styrene, The glass transition temperature obtained by copolymerizing 80 – 99.9 % of the weight of one sort or two sorts or more of monomers chosen from methyl methacrylate, n-butyl acrylate, and 2-hydroxyethyl methacrylate 70–110 degrees C, The record sheet for ink jets with which weighted mean particle diameter is the cationic organic particle which is 50–300nm, and the layer containing a cationic organic particle is characterized by carrying out gloss grant by the cast coating method.

[0024] [22] cast coating — a method — cationicity — organic — a particle — containing — a layer — coating — carrying out — obtaining — having — an ink jet — \*\* — a record sheet — manufacture — an approach — it is — a sheet — \*\* — a base material — a top — cationicity — organic — a particle — containing — coating — a constituent — coating — carrying out — subsequently — a mirror plane — a roll — this — coating — a constituent — coating — a field — a pressure welding — carrying out — making — things — the description — \*\* — carrying out — [— one — —] — [— 21 —] — either — a publication — an ink jet — \*\* — a record sheet — manufacture — an approach

[23] The manufacture approach of the record sheet for ink jets given in either of [1] – [20] characterized by carrying out coating of the coating constituent which is the manufacture approach of the record sheet for ink jets of having gloss by calender processing, and contains a cationic organic particle on a sheet-like base material, and making a coating layer front face smooth using calender equipment. [0025]

[Embodiment of the Invention] The record sheet for ink jets of this invention is a record sheet which has at least one or more layers of layers containing the cationic organic particle which has specific particle diameter on a sheet-like base material. [0026] Hereafter, it explains to a detail.

With the particle diameter in [particle diameter] this invention, it can measure with the observation by the electron microscope, or light scattering measurement. For example, with light scattering measurement, it is a laser particle-size analysis system. It can measure by LPA-3000 / 3100 (Otsuka electronic incorporated company), laser diffraction type particle-size-distribution measuring device SALD-2000A (Shimadzu), etc.

[0027] The weighted mean particle diameter of the cationic organic particle in this invention is 1-1000nm, and is 50-300nm 50-400nm 50-500nm preferably. In less than 1nm, particle interspace spare time is insufficient for weighted mean particle diameter,

it becomes inadequate [ ink absorptivity ], and there is a problem that drying and image quality deteriorate. Moreover, if weighted mean particle diameter becomes large, there is a problem that the transparency of the layer containing a cationic organic particle falls, the visibility of the color in a layer or under a layer falls, and coloring concentration falls, and real use cannot be borne when weighted mean particle diameter exceeds 1000nm.

[0028] Moreover, particle size distribution also becomes the factor which affects ink absorptivity. This particle size distribution can be expressed with the ratio (Dw/Dn) of the weighted mean particle diameter Dw and the number average particle diameter Dn. It is desirable that Dw/Dn is 1.0-2.0 as particle size distribution of the cationic organic particle in this invention, and they are 1.0-1.5 preferably [ it is more desirable and ] to 1.0-1.7, and a pan. When all particles are the same particle diameter, Dw/Dn is 1.0, and it is not possible less than 1.0. Moreover, since mixture of a big particle and a small particle becomes remarkable and a small particle enters between the particles of a big particle when Dw/Dn exceeds 2.0, particle interspace spare time may be insufficient and ink absorptivity may become inadequate.

[0029] The cationic organic particle in [cationic organic particle] this invention is the particle of the polymer (a polymer or copolymer) which shows cationicity, can make a cationic dispersant able to live together and can manufacture [ using the polymerization initiator which gives a polymerization or the approach of carrying out — copolymerization, a cationic functional group to a polymer for the monomer which has a cationic functional group at the time of polymer manufacture ] by the polymerization, the approach of making carry out copolymerization and making a polymer cationicity by mixing, etc. at the time of a polymerization or the approach of carrying out copolymerization, and a polymerization. In these, it is desirable to use the polymer particle obtained by front 2 persons' approach.

[0030] It is the polymer particle of the water-insoluble nature which has an amino group and/or a cationic functional group like an amidino group as a desirable example of a cationic organic particle. For example, (meta), an acrylate system polymer (the polymer or copolymer of acrylic ester and/or methacrylic ester), a styrene-(meta) acrylate system polymer (with styrene) The copolymer of acrylic ester and/or methacrylic ester, An MBR system polymer (methyl methacrylate-butadiene copolymer), An SBR system polymer (styrene-butadiene copolymer), an urethane system polymer, What gave said cationic functional group to the polymer or copolymer chosen from an epoxy system polymer, an EVA system polymer (ethylene-vinylacetate copolymer), a melamine system polymer, a urea system polymer, and an olefin system polymer by the above approaches can be mentioned. In these, an acrylate (meta) system polymer or a styrene-(meta) acrylate system polymer is especially desirable from the description of excelling in the xanthochroism-proof of the record sheet over a long period of time.

[0031] As a still more suitable example of a cationic organic particle – The cationic organic particle which consists of a copolymer obtained by copolymerizing (A) aminogroup content (meta) acrylic monomer and the monomer which can copolymerize (B) and others, – By the cationic organic particle of the above-mentioned copolymer in which a polymerization is carried out by the initiator which divides and contains the (C) amidino group, and the initiator containing – (C) amidino group The cationic organic

. particle obtained by carrying out the polymerization of the monomer containing one sort chosen from styrene, acrylic-acid alkyl ester, and alkyl methacrylate ester at least or two sorts or more can be mentioned.

[0032] The monomer which constitutes the cationic organic particle obtained by copolymerizing hereafter (A) amino-group content (meta) acrylic monomer and the monomer which can copolymerize (B) and others is explained more concretely. [0033] (A) As an amino-group content (meta) acrylic monomer, amino-group content (meta) acrylamide system monomers, such as amino-group content (meta) acrylate system monomers, such as an amino-group content acrylate system monomer and an amino-group content methacrylate system monomer, and an amino-group content acrylamide system monomer, an amino-group content methacrylamide system monomer, can be illustrated. These amino-groups content (meta) acrylic monomers may be N-alkylation object, N and N-dialkyl substitution product, etc., and may be chlorinated the 4th class with halogenated hydrocarbon. Especially generally use of N and N-dialkyl substitution product or N chlorinated the 4th class, and N-dialkyl substitution product is desirable, these — one sort — or two or more sorts can use it, mixing.

[0034] As an amino-group content (meta) acrylate system monomer, specifically N and N-dimethylamino ethyl acrylate, N, and N-dimethylaminoethyl methacrylate, Dimethylamino radical content (meta) acrylate and N, such as N and N-dimethylaminopropylacrylate, N, and N-dimethylaminopropyl methacrylate, Amino alkyl acrylate, amino alkyl methacrylate, and halogens, such as N-G t-butylamino ethyl acrylate, N, and N-G t-butylamino ethyl methacrylate, chlorine, These can mention the monomer chlorinated the 4th class with halogenated hydrocarbon, such as halogenation methyl which are a bromine, iodine, etc., halogenation ethyl, and halogenation benzyl. In order to excel especially in lightfastness, the 4th class chloride of dimethylamino radical content (meta) acrylate is desirable.

[0035] Moreover, as an example of an amino-group content (meta) acrylamide system monomer, these can mention the monomer chlorinated the 4th class with hallogenated hydrocarbon, such as halogenation methyl N-amino alkyl acrylamides, and whose Namino alkyl methacrylamide and halogens, such as N and N-dimethylaminopropyl acrylamide, N, and N-dimethylaminopropyl methacrylamide, N, and Ndimethylaminoethyl acrylamide, N, and N-dimethylaminoethyl methacrylamide, are chlorine, a bromine, iodine, etc., halogenation ethyl, and halogenation benzyl. [0036] (A) The monomers which can copolymerize the above (B) which can carry out copolymerization to an amino-group content (meta) acrylic monomer, and others are partial saturation monomers other than (A), and can specifically illustrate the following. Acrylate, for example, methyl acrylate, ethyl acrylate, (Meta) Isopropyl acrylate, n-butyl acrylate, t-butyl acrylate, Isobutyl acrylate, n-amyl acrylate, isoamyl acrylate, n-hexyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, octyl acrylate, Decyl acrylate, dodecylacrylate, octadecyl acrylate, Cyclohexyl acrylate, phenyl acrylate, benzyl acrylate, In addition, unsubstituted acrylic ester, such as alkyl acrylate whose alkyl groups are the carbon atomic number 1 thru/or 12, Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, isopropyl methacrylate, N-butyl methacrylate, t-butyl methacrylate, isobutyl methacrylate, namyl methacrylate, isoamyl methacrylate, n-hexyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, octyl methacrylate, DESHIRU methacrylate, Dodecyl methacrylate,

octadecyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, Unsubstituted methacrylic ester, such as phenyl methacrylate, benzyl methacrylate, and other alkyl methacrylate whose alkyl groups are the carbon atomic number 1 thru/or 12, 2-hydroxyethyl acrylate, 2hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxy butyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, Hydroxyl=group-content acrylate or methacrylate, such as 2-hydroxypropyl methacrylate and 4-hydroxy butyl methacrylate, It is the acrylate (meta) of a permutation, and [0037] at other polar groups like 2-methoxy ethyl acrylate, 2ethoxyethyl acrylate, glycidyl acrylate, and glycidyl methacrylate. An acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, a maleic acid, a fumaric acid, an anhydrous acrylic acid, Unsaturated carboxylic acid, such as an anhydrous methacrylic acid, a maleic anhydride, itaconic acid anhydride, and an anhydrous fumaric acid; Styrene, 2-methyl styrene, t-butyl styrene, KURORU styrene, a vinyl anisole, Aromatic series vinyl [... such as vinyl naphthalene and a divinylbenzene, ];, acrylamide, Methacrylamide, N, and N-dimethyl acrylamide, N, and N-dimethyl methacrylamide, N and N-diethyl acrylamide, N. and N-diethyl methacrylamide, N-isopropyl acrylamide, N-methylol methacrylamide, Amides, such as N-methylol acrylamide, diacetone acrylamide, and a maleic-acid amide; Vinyl acetate, Vinyl ester, such as propionic-acid vinyl; Halogenation vinylidene; vinyl chlorides, such as a vinylidene chloride and vinylidene fluoride, Vinyl ether, a vinyl ketone, a vinyl amide, a chloroprene, ethylene, a propylene, an isoprene, a butadiene, a chloroprene, vinyl pyrrolidone, allyl glycidyl ether, acrylonitrile, meta-acrylonitrile, -------[0038] Ethylene glycol dimethacrylate, diethylene-glycol dimethacrylate, Triethylene glycol dimethacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, Polypropylene-glycol dimethacrylate, neopentyl glycol dimethacrylate, 1, 3-butylene-glycol dimethacrylate, 1, 1 6-hexanedioldimethacrylate,

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.